Aus dem Hygienischen Institut zu Rostock.

Ueber das Verhalten von Eiweisslösungen zu den Lösungen einiger Metalloxyde und zu den Metalloxydhydraten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der medicinischen Doctorwürde

der

Medicinischen Facultät zu Rostock

vorgelegt

von

Franz Rautenberg,

approb. Arzt

aus Lefferde bei Gifhorn (Hannover).

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben, G. m. b. H.

1902.

Gedruckt mit Genehmigung der Medicinischen Facultät zu Rostock.

Referent: Professor **Pfeiffer.**

Das Verhalten der Eiweisskörper zu Lösungen von Schwermetallen ist schon recht frühe Gegenstand der Untersuchung durch die Chemiker geworden; die Ergebnisse dieser Untersuchung sind aber verschiedenartige gewesen und im Grossen und Ganzen haben dieselben nie recht befriedigt, einmal weil die Verbindungen, welche die verschiedenen Schwermetalle mit den Eiweissstoffen bildeten, nicht soviel gleichartiges zeigten, dass man auf Gesetzmässigkeiten schliessen konnte, nach welchen die Verbindung der Eiweisskörper mit den Schwermetallen erfolgte, anderntheils, weil die einzelnen Schwermetalle so abweichende Wirkungen auf die Eiweisskörper ausübten, dass man selbst für die Reactionen einander chemisch nahestehender Schwermetalle nichts sicheres voraussagen konnte. Insbesondere blieb das Verhalten des Kupfers zu den Eiweisslösungen immer ein wenig genügend aufgeklärtes.

Es wurden deshalb, theils aus reinem Wissensdrang, theils aus dem Bedürfniss der Technik heraus, in den letzten Jahren die Schwermetallverbindungen der Eiweisskörper immer wieder und eingehender untersucht, ohne dass jedoch gelungen wäre, das Dunkel, das über dem Wesen dieser Verbindungen herrschte, auch nur einigermassen zu lichten.

Nimmt man eines der neueren Lehrbücher der physiologischen Chemie zur Hand, so findet man in demselben über die Beziehungen der Schwermetalle zu den Eiweisskörpern kaum mehr angegeben, als was schon längst bekannt ist: Dass die Eiweisskörper durch die Lösungen der meisten Schwermetalle unter Bildung von salzähnlichen Verbindungen (Metallalbuminate) gefällt werden, dass die Fällungen im Ueberschuss des Eiweisses und der Metallsalzlösungen löslich sind, dass die Metallalbuminate von Säuren zerlegt werden und dass auch Alkalien in geringerem oder stärkerem Ueberschuss dieselbe Spaltung hervorrufen.

Weiter wird angegeben, dass die ätzende Wirkung der Schwermetallsalze darauf beruht, dass unlösliche Metallalbuminate gebildet werden, dass die Bildung dieser unlöslichen oder wenigstens schwer löslichen Metallalbuminate die Resorption der Schwermetalle verhindert oder erschwert und so die Vergiftung mit Schwermetallen hintanhält.

Endlich finde ich noch hervorgehoben, dass neutrale Eiweisslösungen ein geringes Lösungsvermögen für Metalloxydhydrate (Eisenoxydhydrat) besitzen und dass alkalische Eiweisslösungen Kupferoxydhydrat in grösserer Menge in Lösung zu halten im Stande sind.

Die jüngsten Fortschritte in der Erkenntniss der Natur des Eiweissmoleküls werden vielleicht auch mehr Licht über die Natur der Metalleiweissverbindungen verbreiten helfen. Sie werden aber kaum je erklären können, wie die Schwermetallsalze auf das im lebenden Körper enthaltene Eiweiss wirken, wie Metallsalze im Körper zur Resorption, Ablagerung und Ausscheidung gelangen; für die Erklärung besonders dieser drei Vorgänge scheinen mir die Kenntnisse über die Beziehungen der

Metallsalze zu den Eiweisskörpern keineswegs ausreichend zu sein. Denn wenn man annimmt, dass die Schwermetalle eine, wenn auch geringe, Aufnahme im Magen finden, so widersprechen dieser Annahme, dass die Metallsalze die Eiweisskörper fällen und die gebildeten Metallalbuminate durch Säuren — hier die freie Magensaftsäure — wieder zerlegt werden. Findet die Aufnahme der Metallsalze aber nur im Darm statt, so werden entweder dort keine Metallalbuminate gebildet, oder bereits gebildete sogar wieder zerlegt, ausser in den Fällen, wo die Gegenwart von Alkali das Lösungsvermögen der Eiweisskörper für Metalloxyde geradezu steigert, wie z. B. beim Kupfer.

Nun ist aber gerade die Aufnahme des Kupfers im Darm eine ausserordentlich geringe, so dass es unmöglich erscheint, vom Darm aus eine Kupfervergiftung hervorzurufen.

Und doch kann man sich schwer des Eindruckes erwehren, dass gerade die Verbindungen des Eiweisses mit Kupfer bei der Aufnahme von Kupfer vom Verdauungsapparat aus eine Rolle spielen, ebenso wie für die Aufnahme des Eisens die Eisenalbuminate. Die Frage nach der Art der Resorption der Schwermetalle hat gegenwärtig vielleicht ein besonderes Interesse, wo man gesetzlich gegen die ebenso überflüssige wie bedenkliche Gepflogenheit im Verkehr mit Nahrungsmitteln, die künstliche Färbung von Conserven, vorzugehen gewillt ist.

Es lag nicht in meiner Absicht, der Frage nach der Aufnahme der Schwermetalle in den Körper selbst näherzutreten; ich wollte vielmehr zunächst das Verhalten der Eiweisskörper zu Schwermetallsalzen und Metalloxydhydraten unter verschiedenen Versuchsbedingungen etwas eingehender untersuchen und beabsichtigte dann die Resultate der Unter-

suchungen zur Erklärung der Resorption der Schwermetalle im Verdauungsapparat zu verwenden. Die experimentelle Prüfung der Resorptionsvorgänge musste ich aus Mangel an Zeit ohnehin einem Andern überlassen.

Die ursprünglich in Aussicht genommene Prüfung des Verhaltens der meisten, insbesondere der toxikologisch wichtigen Schwermetalle verbot sich im Laufe der Untersuchung durch die Mühseligkeit der einzelnen Versuche, von denen jeder ungeahnt viel Zeit erheischte. Ich musste mich schliesslich auf die Prüfung des Verhaltens des Kupfers, des ihm chemisch so nahestehenden Quecksilbers und des Eisens beschränken. Die Ergebnisse meiner Versuche theile ich nachstehend mit.

I. Verhalten des Kupfers zu Eiweisslösungen.

Versetzt man natürliche oder künstliche Lösungen von Eiweissstoffen von neutraler oder schwach alkalischer Reaction mit einer schwachen Lösung eines neutralen Kupfersalzes (Acetat oder Sulfat), so tritt eine feinflockige Fällung auf, die anfänglich auf Zusatz von mehr Kupfersalz zunimmt, deren Menge bei reichlichem Zusatz des Kupfersalzes aber wieder abzunehmen scheint. Doch tritt auch bei reichlichem Kupfersalzüberschuss kein völliges Verschwinden des Niederschlags ein.

Der feucht blaugrüne, trocken bläuliche Niederschlag enthält keineswegs alles Eiweiss der Lösung, sondern nur einen kleinen Theil. Er ist frei von Schwefelsäure oder Essigsäure und stellt offenbar eine Verbindung von Eiweiss mit Kupferoxyd dar. In Ammoniak ist diese mit blauer, in alkalischen Flüssigkeiten mit blauvioletter Farbe löslich. Bei

Neutralisation beider Lösungen fällt sie scheinbar unverändert wieder aus. Ueberschuss des Neutralisationsmittels ruft eine rein weisse Fällung hervor, das Kupfer verbleibt an die überschüssige Säure gebunden in Lösung, die Kupfereiweissverbindung ist mithin wieder zerlegt.

Die Zusammensetzung der nach vorstehendem Verfahren erhaltenen Kupfereiweissverbindung scheint zu schwanken. Lieberkühn[1]), der Mitte des vorigen Jahrhunderts solche Kupfereiweissverbindungen herstellte, fand den Gehalt derselben an CuO bei Darstellung aus Kalialbuminat zu 4,6 % (= 3,67 % Cu). Bielitzki[2]) fand ihn zu 4,72—5,19 %, Lassaigne[3]) fand ihn zu 4,95 %. Dagegen bestimmte Mulder[4]) den CuO-Gehalt seiner Kupfereiweissverbindung zu 3,4 %, Mitscherlich[5]) zu 2,83—3,3 %, Rose[6]) zu 1,50—1,69 %, Harnack[7]) konnte constatiren, dass es eine kupferarme Kupfereiweissverbindung mit nur 1,35 % Cu und eine kupferreichere mit 2,64 % Cu giebt. Die erstere entstand durch Fällung einer Eiweissüberschuss enthaltenden Lösung, die andere durch Fällung mit einem Ueberschuss von Kupfersalz. Viel höhere Cu-Gehalte von Kupfereiweissverbindungen erhält man, wenn man die durch die Abgabe von Cu an das Eiweiss sauer gewordene Kupfersalzlösung immer wieder neutralisirt oder wenn man eine mit überschüssiger Kupfersalzlösung

---

[1]) N. Lieberkühn. Ueber Albumin und Casein. Poggendorff's Annalen 1852, Bd. 86, Seite 117, ffl., 298 ffl.

[2]) Dissertation, Dorpat 1853.

[3]) Journal de Chimie médicale. 2e. Ser. I, VI.

[4]) Phys. Chemie, Braunschweig 1851.

[5]) Müller's Archiv, 1837, S. 91.

[6]) Pogg. Annalen, 1833, Bd. 28. S. 132.

[7]) Untersuch. über die Kupferverbindungen des Albumin. Zeitschrift für phys. Chemie 1881, Bd. 5, S. 198.

versetzte Eiweisslösung mit Laugen fällt. Hierbei bilden sich grobflockige blaue Niederschläge, die auch ungebundenes $Cu(OH)_2$ enthalten können, und kann die ganze Eiweissmenge ausgefällt werden.

Löst man die Niederschläge zur Entfernung beigemengten $Cu(OH)_2$ mit Laugen und neutralisirt die blauvioletten Lösungen vorsichtig, so erhält man alles Kupfer haltende Niederschläge und kupferfreie Filtrate.

Auf diese Weise stellte Ritthausen[1]) kupferreiche Eiweissverbindungen her, deren Kupfergehalt betrug

bei Kupfer-Glutenkasein 15,23—16,97 % CuO (m. Asche)
„ „ -Legumin 13,53—15,61 % CuO
„ „ -Eiweiss aus Erbsen 15,50 % CuO (m. Asche)
„ „ -Conglutin 11,60—13,61 % CuO.

Hingegen erhält man keine Kupfereiweissverbindungen, wenn man schwach angesäuerte Eiweisslösungen mit Kupfersalz versetzt. Die Säuremenge, die zur Verhinderung der Fällung der Kupfereiweissverbindung ausreicht, ist äusserst gering, auch genügen ganz schwache organische Säuren vollkommen, diese Wirkung hervorzurufen.

Das Verhalten der Eiweisslösungen zu Kupfersalzen ist also ganz wesentlich beeinflusst durch die Reaction. Bei saurer Reaction bilden sich keine unlöslichen Kupfereiweissverbindungen, bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction, wie sie die natürlichen Eiweisslösungen zeigen, solche von einem Kupfergehalt von 1,35—2,64 % = (1,69—3,47 % CuO). Bei Gegenwart von überschüssigem Alkali endlich entstehen Kupfereiweissverbindungen mit einem Kupferoxydgehalt bis zu fast 17 %.

---

[1]) Ritthausen. Die Eiweisskörper der Getreidearten, 1872, Bonn.

Bei der Betrachtung dieses so sehr verschiedenen Verhaltens der Eiweisskörper zu Kupfersalzen drängt sich die Vermuthung auf, dass aschefreies Eiweiss, das nicht mehr alkalisch reagirt, überhaupt keine Kupferverbindung bildet, dass aber der geringe Gehalt des natürlichen Eiweisses an Basen die Bildung der Kupferverbindungen vermittelt und beeinflusst und dass die Gegenwart grösserer Mengen freier Basen die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Kupfereiweissverbindungen schafft. Dann liegt es nahe anzunehmen, dass zwischen dem Alkaligehalt einer Eiweisslösung und dem CuO-Gehalt einer Kupfereiweissverbindung eine Relation besteht und dass vielleicht sogar eine Gesetzmässigkeit für die Bildung von Kupfereiweissverbindungen für gewisse Alkalescenzgrade der Eiweisslösung vorhanden ist. Auf die Wahrscheinlichkeit eines Einflusses des Alkalis bezw. der Basen im natürlichen Eiweiss hat bereits Werigo[1]) hingewiesen; er hielt die von Harnack dargestellte Kupfereiweissverbindung für ein Analogon zu der als Alkalialbuminat bezeichneten Verbindung. „Dasselbe Verhältniss zu dem Eiweissmolekül, welches in der einen Verbindung das Alkali behauptet, wird in der anderen durch Kupfer vertreten."

Die Aufgabe, die mir darnach erwuchs, war festzustellen, welchen Einfluss das Alkali auf die Bildung der Kupfereiweissverbindungen ausübt.

Zu den Versuchen wurde ausschliesslich Eieralbumin verwendet, da es sich ja nicht darum handelte, die verschiedenen Verbindungen der verschiedenen Eiweisskörper herzustellen und zu analysiren, sondern die Versuche lediglich den Zweck

---

[1]) Werigo. Ueber das Harnack'sche aschefreie Albumin Pflügers Archiv 1891, Bd. 48, S. 127 ffl.

hatten, Gesetzmässigkeiten in den Verbindungen des Eiweisses mit dem genannten Metalle zu ermitteln. Uebrigens ist ja auch zu erwarten, dass andere Eiweisskörper sich nicht wesentlich anders verhalten werden, als das Eieralbumin.

Die Eieralbuminlösung wurde aus käuflichem trockenen Eiweiss, dem Albumen siccum ex ovo des Arzneibuches hergestellt und zunächst so lange gegen destillirtes Wasser dialysirt, bis die Reaction der Lösung sich auch bei Verwendung empfindlichen Lakmuspapiers vollkommen neutral erwies.

Selbstverständlich wurde durch reichliche Thymolzugabe in die Dialysorschläuche und das sie umgebende destillirte Wasser die Fäulniss der Lösung hintangehalten. Bei täglich zweimaliger Erneuerung des Wassers war die neutrale Reaction der Eiweisslösung in 5—6 Tagen zu erreichen. Die Eiweisslösung war dann schwach opalescent und setzte beim Stehen eine geringe Menge eines rein weissen feinflockigen Niederschlags ab. Durch Filtration konnte dieser leicht entfernt werden. Die Opalescenz des Filtrates war sehr gering.

Zur Darstellung der Kupferverbindungen und zur Prüfung des Verhaltens dieser Eiweisslösung gegen Kupfersalzlösung wurden zunächst 300 ccm der Lösung mit 4 ccm einer Normallösung von $CuSO_4$ versetzt. Die zugesetzte Menge Kupferlösung war lange nicht ausreichend, die in den 300 ccm Eiweisslösung enthaltene Eiweissmenge auszufällen, wie eine Prüfung mit Essigsäure und Ferrocyankalium ergab. Sofort beim Zusatz der Kupferlösung entstand ein feinflockiger, blassblauer Niederschlag, der sich bald absetzte, und nachdem die Hauptmasse der über dem Niederschlag stehenden blassblauen klaren Flüssigkeit abgegossen war, leicht auf einen Filter gesammelt werden konnte. Nach dem Auswaschen,

das bis zum Verschwinden des Kupfers und der Schwefelsäure im Filtrat fortgesetzt wurde, wurde der Niederschlag auf dem Filter mit Alkohol und Aether entwässert und sofort im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Kupfereiweissverbindung bildete nunmehr ein hellgrünes staubiges Pulver, das in 100 gr Trockensubstanz 1,18 gr Asche und 0,93 gr Kupfer enthielt. Da das Kupfer in der Asche als CuO vorhanden war und 0,93 gr Cu = 1,17 gr CuO sind, so ergiebt sich hieraus, dass die ganze Asche nur aus CuO bestanden hat. Die Verbindung ist daher als eine aschefreie Cu-Verbindung anzusehen. In dem Filtrat von dieser Verbindung erzeugte ein weiterer Zusatz von Kupfersulfatlösung keinen Niederschlag. Das Filtrat wurde nunmehr gegen destillirtes Wasser solange dialysirt, bis das Wasser kein Kupfer und keine Schwefelsäure mehr aufnahm. Im Dialysorschlauch hatte sich ein weisslicher Niederschlag mit einem Stich ins Blaue abgesetzt, der abfiltrirt und wie oben getrocknet noch 1,83 % Wasser und ausserdem 0,61 % Cu enthielt. Auf wasserfreie Substanz berechnet betrug der Kupfergehalt 0,62 %.

Zu einer zweiten Portion der dialysirten Eieralbuminlösung, ebenfalls in der Menge von 300 ccm, wurde die fünffache Menge der Normalkupfersulfatlösung, also 20 ccm zugegeben. Diese Kupfersulfatmenge musste ausreichen, die ganze in Lösung befindliche Eiweissmenge zu fällen, jedoch entstand nicht mehr des übrigens dem obigen gleichen Niederschlags. Eher schien es, als ob ein Theil des zuerst gebildeten Niederschlags bei dem weiteren Zusatz von Kupferlösung wieder gelöst wurde. Der bei 104° getrocknete Niederschlag, ebenfalls von hellgrüner Farbe, lieferte 0,92 % Asche und 0,69 % Cu = 0,86 % CuO. Der Cu-Gehalt dieser Verbindung

war sonach etwas geringer als derjenige der durch Minderzusatz von Kupferlösung zu der Eiweisslösung erhaltenen und kommt dem Gehalt der beim Dialysiren der kupferhaltigen Eiweisslösung gewonnenen Verbindung nahe. In dem viel überflüssiges Cu enthaltenden Filtrat von der dritten Cu-Eiweiss-Verbindung erzeugte Dialyse ebenfalls eine geringe Menge eines eben bläulich gefärbten Niederschlags, die jedoch zu einer Analyse nicht ausreichend war.

Aus diesen Versuchen wird ersichtlich, dass eine durch Dialyse von den überschüssigen Alkalimengen befreite Eiweisslösung nur eine ganz geringe Menge einer anscheinend aschefreien Kupfereiweissverbindung liefert, deren Kupfergehalt noch nicht 1 % beträgt (1,17 % CuO). Man muss wohl annehmen, dass das Kupferoxyd an die Stelle einer andern Base des Eiweisses getreten ist, da letzteres nunmehr keine Aschebestandtheile ausser dem Kupferoxyd mehr enthielt. Warum verbindet sich nun nicht mehr Eiweiss mit dem Kupferoxyd, warum ist die erzielte Menge der Kupferverbindung so ausserordentlich geringfügig? Es können zwei Gründe für die Erscheinung vorhanden sein.

Die Hauptmasse der Kupferverbindung bleibt in dem Eiweiss- oder Kupferüberschuss gelöst. Ist dies der Fall, so muss bei der Dialyse dieser Lösung, in dem Maasse, als der Kupferüberschuss beseitigt wird, die Verbindung unlöslich werden. Das ist nicht der Fall, wie der Versuch zeigt. Man erhält nur sehr wenig einer kupferärmeren Verbindung (0,62 % Cu). Der Versuch mit der fünffachen Kupfersalzmenge thut ausserdem dar, dass auch der Eiweissüberschuss belanglos ist.

Ein anderer Grund kann der sein, dass zunächst die ganze Basenmenge der Eiweisslösung durch

Wechselzersetzung mit dem Kupfersalz verloren geht und eine Kupferverbindung entsteht, welche nur so viel Kupfer enthält, als sie vorher Alkalien oder alkalische Erden enthielt. Diese Verbindung muss aber löslich sein, sonst würde alles Eiweiss als Kupferverbindung ausgefällt werden. Es könnte aber auch sein, dass zunächst durch die Eiweissbasen Kupferoxyd (hydrat) abgespalten und dieses durch eine entsprechende Menge Eiweiss gebunden würde. Nun, da alles freie Kupferoxyd aufgebraucht ist, kann eine weitere Menge Kupfereiweissverbindung nicht auftreten, da diese Bildung die Entstehung freier Säure voraussetzt, diese aber die Kupfereiweissverbindung wieder zerlegt. Unter diesen Umständen kann dann auch die Entfernung der Säure durch Dialyse nichts nutzen; es fehlt vor allem an freiem Kupferoxydhydrat. Wird dieses durch Zusatz von Alkali zu der Mischung gebildet, so erfolgt, wie die Versuche von Harnack beweisen, sofort wieder und schliesslich völlige Abscheidung des Eiweisses als Kupferverbindung. Dass ich bei der Dialyse der Filtrate von der erstmaligen Kupfereiweissfällung etwas Kupfereiweissverbindung erhielt, erkläre ich mir entweder aus der Wirkung der im destillirten Wasser enthaltenen kleinen Ammoniakmengen oder der kleinen Menge alkalisch reagirenden Silikats aus dem Glas des Dialysators. Da diese letztere Kupfereiweissverbindung kupferärmer und aschehaltig war, so lag vielleicht eine basische Verbindung mit Schwefelsäure oder Kieselsäure vor, wie solche nach den Beobachtungen von Mitscherlich und Lassaigne ja gelegentlich wohl vorzukommen scheinen.[1]) Die Menge war aber zu wenig, um eine Analyse der Asche auszuführen.

[1]) Vgl. auch Chittenden und Whitehouse, Ref. Jahr.-Berichte der Thierchemie 1888, Bd. 17, S. 11. Die Verfasser fanden in ihren Kupfereiweissverbindungen im Mittel 0.23 % Asche.

War die Annahme richtig, dass nur bei Bildung freien Kupferoxydhydrates eine unlösliche Kupfereiweissverbindung entstehen kann, so musste eine Eiweisslösung, welcher alle Basen entzogen waren, in welcher bei Kupfersalzzugabe die Bildung von Kupferoxydhydrat nicht mehr möglich war, überhaupt keine unlösliche Kupfereiweissverbindung bilden. Es galt also, eine basenfreie Eiweisslösung herzustellen.

Zu diesem Behufe wurde die zu den vorhergehenden Versuchen benutzte neutrale Eieralbuminlösung mit Essigsäure angesäuert und solange dialysirt, bis das Dialysorwasser selbst auf ein $^1/_{1000000}$ Säuregehalt anzeigendes violettes Lakmuspapier nicht mehr sauer reagirte. In der dialysirten Eiweisslösung bildete sich hierbei ein geringer feinflockiger weisser Niederschlag, der durch Filtriren entfernt wurde. Die Eiweisslösung war fast klar, filtrirte sehr leicht und reagirte schwach aber deutlich sauer. Zugabe von Kupfersulfatlösung erzeugte in ihr weder eine Trübung noch auch nach Tagen eine Fällung.

In der mit Kupfersulfatlösung versetzten Flüssigkeit erzeugte aber Natronlauge sofort einen dichten, hellblauen, flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss der Lauge mit grüner Farbe klar löste. Auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ging die schön grüne Farbe allmählich in eine schmutzig graugrüne über, dann entstand der ursprüngliche hellblaue Niederschlag wieder. Die Flüssigkeit über dem sich gut absetzenden Niederschlag war blassblau gefärbt und leicht opalescent. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildete der Niederschlag ein grünblaues Pulver.

In starker Natronlauge löste er sich nunmehr mit violetter Farbe klar auf. Beim Neutralisiren

ging die violette Farbe in blau und grünblau über und schliesslich fielen reichliche Flocken von blassblauer Farbe aus, die getrocknet ein blassblaues Pulver lieferten.

Dasselbe enthielt, wenn es aus einer mit nur wenig Kupfersulfat (4 ccm Normallösung auf 300 ccm Eiweisslösung) versetzten Eiweisslösung gewonnen war 1,56 % Asche und 1,28 % Cu (= 1,65 % CuO), wogegen es 1,09 % Asche und 0,95 % Cu (= 1,19 % CuO) enthielt, wenn die Eiweisslösung mit Ueberschuss von Kupfersulfatlösung versetzt war.

Zu den beiden wenig und viel Kupfersulfat enthaltenden Filtraten von der vorstehend beschriebenen ersten Fällung mit Natronlauge wurde abermals Natronlauge zugegeben. Im ersteren Fall entstand nur eine leichte Trübung, im letzteren ein reichlicher blauer feinflockiger Niederschlag. Das Filtrat hiervon reagirte neutral, enthielt deutlich Kupfer, aber kein Eiweiss mehr. Wurde die leicht getrübte erstere Flüssigkeit mit ein paar Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt, so entstand ein ähnlicher Niederschlag und ein Filtrat von gleicher Reaction. Die Niederschläge wurden noch feucht in Natronlauge gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem, blauem Kupferoxydhydrat unter öfterem Schütteln 24 Stunden lang digerirt. Darauf wurde die tiefviolette Lösung filtrirt und vorsichtig neutralisirt. Dabei entstand unter dem schon oben beschriebenen Farbenwechsel ein mässiger grüner flockiger Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet wurde. Im trockenen Zustand enthielt er 10,41 % Cu = 13,05 % CuO. Er stellte also eine Kupfereiweissverbindung von der Art dar, wie sie Ritthausen mit pflanzlichen Eiweisskörpern dargestellt hat.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse lassen sich in kurzen Sätzen folgendermaassen zusammenstellen:

1) Basenfreie Eiweisskörper (mit schwachsaurer Reaction) scheinen unlösliche Kupferverbindungen überhaupt nicht zu bilden.

2) Eiweisskörper, denen durch Dialyse die beigemengten Salze (wie die alkalisch reagirenden Alkaliphosphate) entzogen wurden, bilden nur soviel unlöslicher Kupfereiweissverbindung, als freies Kupferoxydhydrat zur Verfügung gestellt wird.

3) Native Eiweisskörper mit deutlich alkalischer Reaction verhalten sich ähnlich, jedoch ist der Kupfergehalt der gebildeten Verbindungen höher.

4) Dialysirte Eiweisskörper, die bereits mit Kupfersalzen behandelt worden sind, liefern bei Zusatz von Alkalimengen, die zur Ausfällung der gesammten Eiweissmasse als Kupferverbindung nicht ausreichen, Niederschläge, welche fast ebensoviel Kupfer enthalten, als die bei Zugabe von Kupfersalzen zu dialysirten Eiweisslösungen sofort gebildeten, während bei überschüssigem Gehalt der Eiweisslösung an Kupfersalzen und zu deren Zerlegung ausreichenden Alkalimengen Kupfereiweissverbindungen resultiren, welche weit höhere Kupfermengen enthalten. Endlich liefern stark alkalische Eiweisslösungen mit überschüssigem Kupferoxydhydrat digerirt Lösungen von Kupfereiweissverbingungen, welche durch Neutralisiren des Alkalis ausgefällt werden und sehr bedeutende Kupfermengen beherbergen können.

Die Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd sind also, was den Kupfergehalt anbelangt, sehr variabel und höchst wahrscheinlich giebt es eine Unzahl solcher, wie das Chittenden und Whitehouse auch anzunehmen scheinen.

Wahrscheinlich sind daher auch alle Angaben älterer Autoren über den Kupfergehalt der Kupfereiweissverbindungen richtig; sie haben, da sie bald dieses, bald jenes Verfahren der Darstellung übten, bald diese, bald jene Verbindung gewonnen. Immerhin scheinen aber zwei Grenzwerthe zu bestehen, deren einer mit nicht ganz 1 % Kupfer das Minimum, deren anderer mit über 10 % Kupfer das Maximum darstellt.

Meine Befunde, denen der älteren Autoren gegenübergestellt, zeigen theilweise gute Uebereinstimmung. Es betrug der Kupfergehalt (Kupferoxydgehalt) der Eiweissverbindungen bei meinen Versuchen:

1) Bei Darstellung aus dialysirtem Eiweiss durch Kupfersulfatzugabe { 0,93 % (1,17 %) / 0,69 % (0,86 %)
2) Beim Dialysiren des Filtrates von der obigen Fällung . . . 0,62 % (0,79 %)
3) Beim theilweisen Neutralisiren einer Eiweisskupfersulfatlösung { 1,28 % (1,65 %) / 0,95 % (1,19 %)
4) Beim Digeriren einer alkalischen Eiweisslösung mit Kupferoxydhydrat im Ueberschuss . . . 10,41 % (13,05 %)

Chittenden und Whitehouse fanden Kupfergehalte in ihren Verbindungen bei Darstellung derselben aus dialysirten Eiweisslösungen durch Kupfersalzzugabe von . . . . . 0,71—1,21 % (= 0,89—1,52 % CuO)

Harnack's Kupfereiweissverbindungen, aus neutralisirter Eiweisslösung mit Kupfersalz und Natriumcarbonat ausgefällt, enthielten bei überschüssigem Eiweiss . . . . . 1,35 % Cu (1,69 % CuO)

bei überschüssigem Kupfersalz . . . . . 2.64 % Cu (3,31 % CuO)

Die Kupfermengen in den Verbindungen von Rose, Mulder, Mitscherlich, Lieberkühn, Bielitzki, Lassaigne habe ich oben bereits angeführt, sie bewegen sich zwischen . . . . 1,5—5,19 % Cu (= 1,88—6,51 % CuO)

Die Kupfereiweissverbindungen Ritthausen's endlich enthielten Kupfer in Mengen von 9,25—12,45 % Cu (= 11,6—15,61 % CuO)

Dass Harnack trotz seines sorgfältigen Arbeitens höhere Werthe erhielt als Chittenden und Whitehouse und ich, erkläre ich mir durch seine Verwendung von Natriumcarbonat zum zeitweisen Abstumpfen der überschüssigen Säure, und dass er gerade bei Kupfersalzüberschuss die kupferreichere Verbindung erhielt, scheint mir geradezu für diese Erklärung zu sprechen. So genau konnte die Abstumpfung gar nicht erfolgen, dass nicht, zumal bei überschüssigem Kupfersalz, grössere Mengen Kupferoxydhydrat oder — carbonat entstanden. Waren diese aber einmal da, so konnte auch alsbald eine kupferreichere Verbindung ausfallen. Dass Kupfercarbonat (vielleicht auch Kupferphosphat) gerade so wirken wie Oxydhydrate, lässt sich leicht darthun, ebenso wie kohlensaure Alkalien geradeso wirken wie ätzende Alkalien.

Wenn man nun Eiweisslösungen mit Kupfersalzen und verschiedenen Mengen Alkali versetzt, muss es nach meinen Darlegungen gelingen, die verschiedensten Kupfereiweissverbindungen herzu-

stellen, mit Kupfermengen zwischen dem Minimum und dem Maximum. Die Hauptrolle spielt jedenfalls die Menge des vorräthigen freien Kupferoxydhydrates. Da man aber das Maximum der Kupfermenge in einer Kupfereiweissverbindung erhält, wenn man neben überschüssigem Kupferoxydhydrat auch überschüssiges Alkali auf die Eiweisskörper wirken lässt, so muss offenbar auch freies Alkali die Anlagerung von Kupferoxyd an das Eiweiss begünstigen. Natürlich können Versuche, die den Einfluss des Alkalis auf die Bildung kupferreicherer Eiweissverbindungen darlegen sollen, nur quantitativ ausgeführt werden, entweder so, dass man Eiweisslösungen mit steigenden Alkalimengen und überschüssigem Kupferoxydhydrat behandelt und ermittelt, wie viel Kupferoxyd sich in Lösung begiebt, oder so, dass man die blauviolette alkalische Kupfereiweisslösung neutralisirt und die jetzt ausgefällte Kupfereiweissverbindung analysirt. Der erstere Weg ist der einfachere; ihn zu beschreiten war gerechtfertigt, da Versuche darthaten, dass beim Neutralisiren mit dem Kupfer alles Eiweiss ausfiel.

Zum Nachweis des quantitativen Einflusses der ätzenden Alkalien auf das Lösungs- bezw. Bindungsvermögen der Eiweisskörper für Kupfer wurden je 100 ccm einer dialysirten neutralen Eieralbuminlösung mit je 10 ccm einer Aufschwemmung von frisch gefälltem, blauem Kupferoxydhydrat und steigenden Quantitäten von $^1/_4$ Normalnatronlauge (1—10 ccm = 10—100 mgr NaOH) versetzt. Die 10 Mischungen wurden 24 Stunden unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur digerirt, dann durch Filtriren mit folgendem Auswaschen von dem überschüssigen Kupferoxydhydrat befreit. Die resultirenden Lösungen waren bei den Proben mit 10 und 20 mgr NaOH fast farblos, im übrigen

violett gefärbt und um so intensiver, je grösser der NaOH-Gehalt war. Die Proben mit 80, 90 und 100 mgr NaOH waren anscheinend gleich intensiv gefärbt. Zur Bestimmung des Kupfergehaltes der Lösungen wurden dieselben mit Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt, die Niederschläge gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht; die Glührückstände wurden mit conc. Salzsäure gelöst, die Lösungen verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausgeschiedene Schwefelkupfer wurde jeweils nach dem Sammeln auf dem Filter und Auswaschen mit dem Filter geglüht, das erhaltene Cu und CuO mit Salpetersäure aufgenommen und mit Natronlauge in der Siedehitze gefällt. Das Cu wurde schliesslich als CuO zur Wägung gebracht. Die bei den Proben 1—10 erhaltenen CuO-Mengen sind in nachstehender Tabelle mitgetheilt. Die verwendete Eiweisslösung enthielt 0,380% Trockensubstanz und 0,0048% Asche (= 1,02% des Eiweisses).

Tabelle I.

					gelöstes Cu als CuO
Probe	1	100 ccm Eiweisslösung	+ 1 ccm	¼ Normal — NaOH.	0,0024
„	2	„ „	2	„	0,0034
„	3	„ „	3	„	0,0036
„	4	„ „	4	„	0,0038
„	5	„ „	5	„	0,0046
„	6	„ „	6	„	0,0082
„	7	„ „	7	„	0,0090
„	8	„ „	8	„	0,0108
„	9	„ „	9	„	0,0104
„	10	„ „	10	„	0,0106

Berechnet man hiernach das Lösungsvermögen der alkalischen Eiweisslösungen für Kupfer in

Procenten der angewandten Eiweiss- und Alkalimenge, so ergeben sich folgende Werthe.

Tabelle II.

	Angewendetes Eiweiss gr	Angewendetes Alkali (NaOH) gr	Angewendetes Alkali (NaOH) auf 100 gr Eiweiss	Gelöstes Kupfer (gr CuO) auf 100 gr Eiweiss	Gelöstes Kupfer (gr CuO) auf 100 gr NaOH
Probe 1	0,38	0,01	2,63	0,63 + 26	24,0
„ 2	„	0,02	5,26	0,89 + 6	17,0
„ 3	„	0,03	7,89	0,95 + 5	12,0
„ 4	„	0,04	10,53	1,00 + 21	8,5
„ 5	„	0,05	13,16	1,21 + 95	9,2
„ 6	„	0,06	15,79	2,16 + 21	13,7
„ 7	„	0,07	18,42	2,37 + 47	12,9
„ 8	„	0,08	21,05	2,84 − 11	13,5
„ 9	„	0,09	23,68	2,73 + 6	11,5
„ 10	„	0,10	26,32	2,79	10,6

Wie aus der letzteren Uebersicht zu entnehmen ist, besteht ganz zweifellos eine gewisse Gesetzmässigkeit in dem Lösungsvermögen des Eiweisses für Kupfer bei Gegenwart verschiedener Alkalimengen. Da die Gesetzmässigkeit jedoch bei diesem Versuch nicht ganz klar zu Tage trat, wurde der Versuch mit der Modification wiederholt, dass ein grösserer Ueberschuss von Alkali zugesetzt wurde. Zu 50 ccm einer Eiweisslösung mit 0,3848 % Trockensubstanz und 0,008 % Asche wurden 5 ccm der obigen Kupferoxydhydrataufschwemmung und von 1—10 ccm ansteigende Mengen $^1/_4$ Normalnatronlauge gegeben. Die weitere Behandlung der Proben war dieselbe wie in der ersten Versuchsreihe. Das Ergebniss des Versuchs ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle III.

					gelöstes Cu als CuO
Probe 1	50 ccm	Eiweisslösung +	1 ccm	¼ Normal — NaOH.	0.0050
„ 2	„	„	2	„	0,0086
„ 3	„	„	3	„	0,0096
„ 4	„	„	4	„	0,0120
„ 5	„	„	5	„	0,0154
„ 6	„	„	6	„	0,0209
„ 7	„	„	7	„	0,0270
„ 8	„	„	8	„	0,0284
„ 9	„	„	9	„	—[1])
„ 10	„	„	10	„	0,0332

Verwandelt man diese absoluten Werthe wie für den ersten Versuch in Tabelle II, Seite 21 geschehen, in relative, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

Tabelle IV.

	Angewendetes Eiweiss gr	Angewandtes Alkali (NaOH) gr	Angewandtes Alkali (NaOH) auf 100 gr Eiweiss	Gelöstes Kupfer (gr CuO) auf 100 gr Eiweiss		Gelöstes Kupfer (gr CuO) auf 100 gr NaOH
Probe 1	0,1924	0,01	5,197	2,599	1,871	50,0
„ 2	„	0,02	10,394	4,470	0,520	43,0
„ 3	„	0,03	15,591	4,990	1,247	32,0
„ 4	„	0,04	20,788	6,237	1,767	30,0
„ 5	„	0,05	25,987	8,004	2,859	30,8
„ 6	„	0,06	31,184	10,863	3,170	34,8
„ 7	„	0,07	36,381	14,033	0,728	38,6
„ 8	„	0,08	41,578	14,761	2,495	35,5
„ 9	„	0,09	46,775	—		—
„ 10	„	0,10	51,970	17,256		33,2

[1]) Der CuO-Gehalt wurde nicht bestimmt, da es zuerst den Anschein hatte, als ob der CuO-Gehalt der Probe 9 nicht grösser sei als der von Probe 8.

Bei diesem zweiten Versuch entsprach dem grösseren Alkaligehalt der Eiweisslösung auch eine grössere Kupferaufnahme. Berechnet man den Durchschnitt beider Versuchsreihen, so ergiebt sich, dass im ersten Fall einem Gehalt der Eiweisslösung von 10 mgr NaOH eine Kupferaufnahme von 1,3 mgr Kupferoxyd, im zweiten eine solche von 3,5 mgr entsprach. Auf 100 Theile angewandten Eiweisses entfielen im ersten Fall 2,63 Theile Alkali und 0,34 Theile Kupferoxyd, im zweiten Fall 5,2 Theile Alkali und 1,73 Theile Kupferoxyd. Absolut stieg die Kupferaufnahme der Eiweisslösung bei doppelter Alkalescenz auf das fast dreifache, relativ auf das fünffache.

Jedenfalls geht aus beiden Versuchsreihen hervor, dass für die Aufnahme von Kupfer in Eiweisslösungen die Gegenwart von Alkali einen grossen Einfluss hat.

Wenn die Proportionalität nicht ganz scharf in den beiden Reihen zum Ausdruck kommt, so liegt das gewiss nur daran, dass die angewandten Eiweiss- und die aufgenommenen Kupfermengen nur geringe waren, kleine Analysenfehler — es handelt sich um Wägungen von nur Milligrammen, — nicht vermieden werden konnten. Betrachtet man aber die letzte Spalte in beiden Reihen, welche das Verhältniss der gelösten Kupfermenge zu 100 gr NaOH angiebt, so findet man, dass von den beiden ersten, alle übrigen Zahlen übertreffenden Zahlen abgesehen, die sämmtlichen Verhältnisswerthe einander ziemlich gleich kommen, in der ersten Versuchsreihe sich um 12, in der zweiten um 30 herum bewegen. Dass die ersten beiden Werthe von diesen Mittelwerthen so erheblich abweichen, scheint dafür zu sprechen, dass bei niederen Alkalescenzgraden besondere Kupfereiweissverbindungen gebildet werden, die vielleicht etwas constantes besitzen.

Interessant ist noch, dass wenn man die Procentzahlen für den Alkaligehalt der Eiweisslösungen (Spalte 3 der Tabellen der relativen Werthe) in Verhältniss setzt zu den absoluten gelösten Kupfermengen, man abgesehen von den beiden ersten Proben, fast immer den gleichen Werth erhält.

Tabelle V.

	I. Versuch.			II. Versuch.		
	% Alkali	mgr CuO	Verhältniss	% Alkali	mgr CuO	Verhältniss
Probe 1	2,63	24	8,36	5,20	50	9,61
„ 2	5,26	34	6,46	10,39	86	8,28
„ 3	7,89	36	4,56	15,59	96	6,16
„ 4	10,53	38	3,61	20,79	120	5,77
„ 5	13,16	46	3,49	25,99	154	5,92
„ 6	15,79	82	5,20	31,18	209	6,71
„ 7	18,42	90	4,88	36,38	270	7,42
„ 8	21,05	108	5,18	41,58	284	6,83
„ 9	23,68	104	4,39	46,78	—	—
„ 10	26,32	106	4,03	51,97	332	6,40

Dieser Werth ist beim I. Versuch im Mittel 4,4, beim II. Versuch im Mittel 6,5.

II. Verhalten des Quecksilbers zu Eiweisslösungen.

Auch Verbindungen des Eiweisses mit Quecksilber sind des öfteren dargestellt und beschrieben worden. Ihr Gehalt an Quecksilber bezw. Quecksilberoxyd schien, wenn sie analog den Kupferverbindungen durch Fällung von neutralen Eiweisslösungen mit Quecksilberoxydsalzen (Sublimat) dargestellt wurden, dem den Kupferverbindungen zu entsprechen (natürlich unter Berücksichtigung der

Aequivalentzahlen). Chittenden und Whitehouse fanden ihn zu 2,56 – 3,28, im Mittel 2,89 % Hg.

Wahrscheinlich giebt es aber, ebenso wie verschiedene Kupfereiweissverbindungen, verschiedene Quecksilbereiweissverbindungen.

Die von mir untersuchten Quecksilberverbindungen wurden in derselben Weise, wie die Kupferverbindungen dargestellt. Verwendet wurde auch hier wieder die dialysirte Eiweisslösung, die mit $^1/_{20}$ Normal-Sublimatlösung versetzt wurde. Dabei bildete sich zunächst ein Niederschlag, der sich zuerst wieder löste und erst auf Mehrzusatz bleibend wurde. Er bildete weisse Flocken, die sich gut absetzten. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether bildeten sie ein weisses Pulver, das noch 9,23 % Wasser enthielt. Der Gehalt der trockenen Quecksilbereiweissverbindung betrug 5,04 %. Die entsprechende Kupferverbindung enthielt 0,93 % Cu. Es war demnach ein Quecksilbergehalt von nur 3 % zu erwarten. Das Filtrat setzte auf weiteren Zusatz der Sublimatlösung keinen Niederschlag mehr ab, bei der Dialyse bildete sich eine leichte Trübung in der Eiweisslösung aus. Die schwach sauer reagirende Eiweisslösung (nach Dialyse mit Essigsäure) wurde durch Sublimatzugabe ebensowenig wie durch Kupfersalzzugabe gefällt.

Um den Einfluss des Alkalis auf die Bildung von Quecksilbereiweisslösungen zu erfahren, wurden zu je 50 ccm dialysirter Eiweisslösung 5 ccm einer Aufschwemmung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und von 1—10 ccm ansteigende Mengen einer $^1/_4$ Normal-Natronlauge gegeben. Nach 48stündigem Digeriren wurden die farblosen klaren Lösungen filtrirt, die Filtrate sammt den Waschwässern eingeengt, mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhitzt und nach Verjagen des Chlors mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Schwefelquecksilber wurde auf

gewogenem Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Quecksilbersulfidmengen und die daraus berechneten Quecksilbermengen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle VI.

					als Sulfid HgS gelöstes Hg
Probe 1	50 ccm	Eiweisslösung	+ 1 ccm	¼ Normal — NaOH.	0,1692
„ 2	„	„	2	„	0,1775
„ 3	„	„	3	„	0,2121
„ 4	„	„	4	„	0,2438
„ 5	„	„	5	„	0,2996
„ 6	„	„	6	„	0,3010
„ 7	„	„	7	„	0,3070
„ 8	„	„	8	„	0,3243
„ 9	„	„	9	„	0,3423
„ 10	„	„	10	„	0,3480

Auch hinsichtlich des Lösungs- bezw. Bindungsvermögens des Eiweisses für Quecksilber besteht ein unverkennbarer fördernder Einfluss des Alkalis, indem mit steigender Alkalescenz die Eiweisslösung immer mehr Quecksilber aufnahm. Ein Unterschied gegenüber dem Verhalten alkalischer Eiweisslösungen zu Kupfer bestand aber zunächst insofern, als die gelösten Quecksilbermengen ungleich grösser waren als die gelösten Kupfermengen. Dieser Unterschied tritt noch mehr hervor, wenn man auf die Verhältnisszahlen zurückgreift.

Tabelle VII.

	Angewandtes Eiweiss	Angewandtes Alkali (NaOH)		Gelöstes Hg		Gelöstes Hg
	gr	gr	auf 100 gr Eiweiss	gr	auf 100 gr Eiweiss	auf 100 gr NaOH
Probe 1	0,1924	0,01	5,20	0,1459	75,83	1459,0
„ 2	„	0,02	10,39	0,1530	79,52	765,0
„ 3	„	0,03	15,59	0,1828	95,01	609,3
„ 4	„	0,04	20,79	0,2102	100,92	525,5
„ 5	„	0,05	25,99	0,2583	134,25	516,6
„ 6	„	0,06	31,18	0,2595	134,87	432,5
„ 7	„	0,07	36,38	0,2734	142,10	390,6
„ 8	„	0,08	41,58	0,2796	145,43	349,5
„ 9	„	0,09	46,78	0,2951	153,38	327,9
„ 10	„	0,10	51,97	0,3000	155,93	300,0

Dabei stellt sich aber heraus, dass, wenn auch absolut die gelöste Menge Quecksilber mit der Alkalimenge steigt, relativ die Quecksilbermenge um so mehr abnimmt, je grösser der Alkaligehalt wird. Man vermisst in der vorstehenden Tabelle das Auftreten eines gleichmässigen Werthes, wie er in den Tabellen der Kupferversuche hervortrat. Am grössten sind auch hier die beiden ersten Werthe. Natürlich fehlen nun auch die Constanten, die man bei jenen Kupferversuchen fand, wenn man die Procentwerthe für die Alkalescenz in Verhältniss setzte zu den absoluten Mengen gelösten Quecksilbers. Diese Quotienten betragen für

Probe	1	281
„	2	147
„	3	118
„	4	101
„	5	99
„	6	83
„	7	75
„	8	67
„	9	51
„	10	58

Sie fallen mit der Zunahme der Alkaliprocente. Da sie zuletzt fast gleichbleibend werden, ist wohl anzunehmen, dass nunmehr das Maximum der Wirkung des Alkalis erreicht ist. Jedenfalls zeigt aber das Quecksilber in seinem Verhalten zu alkalischen Eiweisslösungen etwas ganz anderes als das Kupfer.

III. Verhalten des Eisens zu Eiweisslösungen.

Wenn man ebenso wie in den beiden vorhergehenden Abschnitten dargelegt, Eisenoxydsalze auf Eiweisslösungen reagiren lässt, so findet man besonders merkwürdige Erscheinungen.

Versetzt man die schon mehrfach erwähnte dialysirte Eiweisslösung mit Eisenchloridlösung selbst im Ueberschuss, so tritt keine Spur von Fällung ein. Ebensowenig bei Verwendung der schwachsauren Eiweisslösung.

Dialysirt man die Eisenchlorid enthaltenden Eiweisslösungen gegen destillirtes Wasser, so bildet sich in der mit weniger Eisenchlorid versetzten Lösung eine geringere Menge eines Niederschlags, der trocken 0.868 % Eisen enthält, während in der eisenchloridreicheren Lösung ein solcher von 4,94 % Eisengehalt entsteht. Chittenden und Whitehouse erhielten in Eiweisslösungen mit Eisenchlorid Niederschläge von 0,90—1,08 % Eisen nebst etwas Asche; Rose hatte seiner Zeit Eiseneiweissverbindungen mit 2,79—2,88 % F_2O_3 = 1,95 bis 2,02 % Eisen untersucht, also mit etwa doppeltem Eisengehalt.

Als ich Eiweisslösungen mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und steigenden Mengen Alkalis ebenso behandelte, wie für die Versuche mit Kupfer und Quecksilber angegeben, erhielt ich schwach gelb gefärbte Lösungen, die kleine Mengen Eisenoxyd enthielten und zwar waren in Lösung gegangen bei

Tabelle VIII.

Probe 1	mit 50 ccm Eiweisslösung	und 1 ccm NaOH	3.6 mgr
„ 2	„	„ 2 „	3,0 „
„ 3	„	„ 3 „	4,2 „
„ 4	„	„ 4 „	4,0 „
„ 5	„	„ 5 „	3,0 „
„ 6	„	„ 6 „	2,8 „
„ 7	„	„ 7 „	2,8 „
„ 8	„	„ 8 „	3,0 „
„ 9	„	„ 9 „	3,2 „

Der Alkalizusatz blieb hier ohne jeden Einfluss auf die Eisenaufnahme. Auf 100 Theile Eiweiss

wurden durchschnittlich 1,71 Theile Eisen aufgenommen.

Fasse ich nunmehr das Ergebniss meiner Untersuchungen nochmals kurz zusammen, so ergiebt sich, dass durch einfaches Fällen von Eiweisslösungen mit den Salzen von Kupfer, Quecksilber und Eisen constante Metalleiweissverbindungen nicht erzielt werden können. Am ehesten vielleicht noch mit Eisen.

Für die Bildung von Kupfer- und Quecksilbereiweissverbindungen ist anscheinend massgebend der Alkaligehalt der Eiweisslösung. Je grösser dieser ist, desto grösser ist auch der Metallgehalt der Verbindungen. Für Kupfereiweissverbindungen kann das als sicher erwiesen angenommen werden. Deren giebt es also jedenfalls eine ganze Reihe mit sehr verschiedenem Kupfergehalt. Alkalische Eiweisslösungen vermögen um so mehr Kupfer- und Quecksilber zu lösen, je grösser der Alkaligehalt ist; doch besteht wahrscheinlich auch hierfür eine obere Grenze. Für die Aufnahme von Eisen durch alkalische Eiweisslösungen lässt sich ein Einfluss des Alkaligehaltes nicht darthun.

In dem Vermögen der Eiweisslösungen, unter dem Einfluss von Alkali, Kupfer und Quecksilber zu lösen, besteht sodann ein wesentlicher Unterschied: Kupfer wird absolut und relativ um so mehr gelöst, je mehr Alkali vorhanden ist, Quecksilber absolut um so mehr, aber relativ (zur Alkalimenge) um so weniger, je grösser der Alkaligehalt ist. Das Lösungsvermögen gleicher und gleich alkalischer Eiweisslösungen für Quecksilber ist ausserordentlich viel grösser als das für Kupfer.

Mit Bezug auf die Aufnahme der Schwermetalle in den menschlichen oder thierischen Organismus

lassen sich aus diesen Beobachtungen vielleicht einige wesentliche Gesichtspunkte gewinnen.

Wahrscheinlich erfolgt die Aufnahme in Form von Eiweissverbindungen der Schwermetalle im Darm mit Hülfe des Alkalis der Verdauungssäfte; da lässt sich nun aus dem Verhalten des Kupfers und Quecksilbers gegen alkalische Eiweisslösungen folgern, dass Quecksilber leichter aufgenommen werden kann als Kupfer, dass aber, da bei stärkeren Alkalescenzgraden relativ viel mehr Kupfer als Quecksilber mit Hülfe von Eiweiss- (und wahrscheinlich auch Pepton-) Lösungen gelöst werden kann, möglicherweise gelegentlich auch grössere Kupfermengen als durchschnittlich resorbirt werden könnten und dass die Seltenheit von Kupfervergiftungen vom Magen aus darauf beruht, dass bei den gewöhnlichen Verhältnissen zu wenig Kupfer resorbirt wird. Kommen einmal grössere Alkalimengen im Darm in Betracht, so können vielleicht recht erhebliche Kupfermengen in Lösung und zur Resorption gebracht und dadurch Vergiftungserscheinungen ausgelöst werden.

Für das Eisen in Form von Salzen ist ohnehin eine geringe Resorptionsfähigkeit erwiesen; sie erklärt sich nach obigem vielleicht zwanglos aus dem geringen Lösungsvermögen der Eiweissstoffe für Eisen.

Lebenslauf.

Ich Franz Friedrich Ferdinand Rautenberg wurde am 21. März 1874 zu Leiferde b. Gifhorn, Provinz Hannover, geboren als Sohn des Pastors Franz Rautenberg und dessen Ehefrau Marie, geb. von Steuber. Bis zum 14. Lebensjahr genoss ich den Unterricht meines Vaters. Von Ostern 1888—94 besuchte ich das Gymnasium zu Hameln a. d. Weser. Nach bestandener Maturitätsprüfung studirte ich von Ostern 1894 bis Ostern 1896 in Greifswald Medicin. Am Ende des 4. Semesters bestand ich dort das Tentamen physicum mit „sehr gut“. Während des Sommers 1896 war ich in Erlangen immatrikulirt. Michaelis 1896 ging ich nach Rostock, wo ich meine Studien vollendete und nach neunsemestrigem medicinischen Studium im Wintersemester 1898/99 die medicinische Staatsprüfung mit „gut“ bestand. Vom 1. October 1899 bis 1. April 1900 genügte ich in Rostock meiner Dienstpflicht mit der Waffe. Am 15. Juni trat ich dort als Einjährig-Freiwilliger Arzt ein, wurde am 5. December 1900 zum Unterarzt ernannt und am 23. März 1901 zum Assistenzarzt befördert.